

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C04B 20/10, 24/32, 24/26, C08L 71/00, C08J 3/20</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/47533</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. August 2000 (17.08.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00999</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 8. Februar 2000 (08.02.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 05 488.6 10. Februar 1999 (10.02.99) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SKW BAUCHEMIE GMBH [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, D-83308 Trostberg (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ALBRECHT, Gerhard [DE/DE]; Jägerweg 7a, D-83342 Tacherting (DE). LEIT- NER, Hubert [AT/AT]; Oberhauser Strasse 149, A-8967 Haus/Ennstal (AT). KERN, Alfred [DE/DE]; Ringstrasse 24, D-84558 Kirchweidach (DE). WEICHMANN, Josef [DE/DE]; Brandhub 2, D-84568 Pleiskirchen (DE).</p> <p>(74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9, D-81679 München (DE).</p>		
<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>		
<p>(54) Title: POWDERY POLYETHERCARBOXYLATE-BASED POLYMERIC COMPOSITIONS</p> <p>(54) Bezeichnung: PULVERFÖRMIGE POLYMERZUSAMMENSETZUNGEN AUF DER BASIS VON POLYETHERCARBOXY- LATEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to powdery polyethercarboxylate-based polymeric compositions characterized in that they contain: a) 5 to 95 weight percent of a water-soluble polymer consisting of structural elements containing polyoxyalkyl and carboxylic acid and/or carboxylic acid anhydride monomers and optionally additional monomers and b) 5 to 95 weight percent of a fine mineral support material with a specific surface ranging from 0.5 to 500 m²/g (measured using the BET method according to DIN 66 131). Said powdery polymeric compositions, which may contain up to 90 weight percent of polyethercarboxylate, exhibit considerably improved agglutination and baking resistance in comparison with spray-dried products and provide additional advantages when said compositions are used in mixtures of building materials containing cement.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es werden pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf Basis von Polyethercarboxylaten beschrieben, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie a) 5 bis 95 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymers, das aus polyoxyalkylenhaltigen Strukturbausteinen und Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren sowie ggf. weiteren Monomeren aufgebaut ist, und b) 5 bis 95 Gew.-% eines feinteiligen mineralischen Trägermaterials mit einer spezifischen Oberfläche von 0,5 bis 500 m²/g (nach BET gemäss DIN 66 131) enthalten. Diese pulverförmigen Polymerzusammensetzungen, die bis zu 90 Gew.-% an Polyethercarboxylat enthalten können, weisen im Vergleich zu sprühgetrockneten Produkten eine deutlich erhöhte Verklebungs- und Verbackungsresistenz auf und besitzen weitere Vorteile bei der Anwendung dieser Zusammensetzungen in zementhaltigen Baustoffmischungen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf der Basis von Polyethercarboxylaten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf der Basis von Polyethercarboxylaten, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

10

Wasserlösliche Polymere bestehend aus polyoxyalkylenhaltigen Strukturbau-
steinen, Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren sowie
gegebenenfalls weiteren Monomeren - im weiteren als Polyethercarboxylate
bezeichnet - haben in der letzten Zeit Zugang zu einer Reihe von Anwendun-
15 gen gefunden.

Neben ihrem Einsatz als Dispersionsstabilisator bei der Herstellung
wasserlöslicher Copolymere (WO 97 /30 094) wird ihre Verwendung als
Schutzkolloid bei der Bereitung verbackungsresistenter Dispersionspulver
20 beschrieben. Vorzugsweise werden Polyethercarboxylate allerdings in
Baustoffen, wie Beton, Mörteln, Bitumen, Spachtelmassen, Klebern,
pigmenthaltigen Anstrich- und Beschichtungszubereitungen, in keramischen
Massen, in der Feuerfestindustrie und Erdölverarbeitung verwendet, um die
rheologischen und/oder die Benetzungseigenschaften dieser Baustoffe
25 gezielt zu beeinflussen. Durch adsorptive Wechselwirkungen, welche
Polyethercarboxylate mit den hydraulischen Bindemittelteilchen dieser
Baustoffe (Zement, Kalk, Calciumsulfat, etc.) eingehen können, kommt es
zu einer Stabilisierung der mineralischen Partikel verbunden mit einer
verringerten inneren Reibung und damit zu einer verbesserten Fließ- und
30 Verarbeitungsfähigkeit. Obwohl diese Polymere nur aus zwei wesentlichen
Struktureinheiten bestehen, nämlich einem polyoxyalkylenhaltigen Baustein
sowie einem Carbonsäure(-anhydrid)-Monomer, kann die Art der Verknüp-

fung sehr vielfältig sein. Die strukturelle Variationsbreite derartiger Polyethercarboxylate reicht von statistischen, alternierenden, blockweise aufgebauten bis hin zu Kammpolymeren mit Carboxylgruppen in der Haupt- und Polyethereinheiten in der Seitenkette. Weiterhin sind Pfropfcopolymere eingeschlossen, die durch Funktionalisierung von Polyethern mit Carbonsäuregruppen-haltigen Monomeren entstehen.

Und schließlich können auch Polyester, die durch Umsetzung von Polyethern, wie Polyethylenglykol mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydriden gebildet werden, der Gruppe der Polyethercarboxylate zugeordnet werden, wobei es unerheblich ist, ob diese Polymere als freie Säure oder in ihrer Salzform vorliegen.

Der technische Vorteil derartiger Produkte als Fließmittel in zementären Baustoffen liegt zum einen in der Möglichkeit, mit äußerst geringen Einsatzmengen eine langanhaltende Verarbeitbarkeit zu erreichen, wie sie die Transportbetonindustrie wünscht. Zum anderen kann mit diesen Additiven der Wasseranteil so stark reduziert werden, daß hochfeste, bereits nach 12 h entschalbare Betone herstellbar sind, wodurch eine zentrale Forderung des Bereiches "Fertigteilindustrie" erfüllt werden kann. Hinzu kommt, daß die Polymere frei von toxikologisch bedenklichen Bestandteilen, wie Formaldehyd sind, was sie von herkömmlichen Zementfließmitteln, z. B. nach EP-PS 214 412 oder DE-PS 16 71 017 unterscheidet. Für eine Reihe von Anwendungen ist es sinnvoll und wünschenswert, die wasserlöslichen Polyethercarboxylate in Form ihrer wäßrigen Lösungen bereitzustellen.

Die Verwendung wäßriger Zubereitungen kann allerdings in anderen Anwendungsbereichen, wo die Polymere als Additiv in werkseitig vorgefertigten Trockenmischungen benötigt werden, vollkommen ausgeschlossen sein.

Neben logistischen und ökonomischen Vorteilen (Transport von Wasser!) haben Pulver gegenüber wäßrigen Zubereitungen auch eine Reihe technischer Vorzüge. Die Stabilisierung vor dem Befall mit Mikroorganismen durch Zugabe von Bioziden entfällt ebenso wie die u. U. aufwendigen Maßnahmen zur Tankhygiene. Da Polyethercarboxylate aufgrund ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften unerwünscht hohe Anteile von Luft in den Baustoff einführen können, werden den wäßrigen Zubereitungen in der Regel bereits nach der Herstellung Entschäumer zugemischt.

10 Aufgrund der Unverträglichkeit des Entschäumers im wäßrigen Medium des Polyethercarboxylates kommt es zu Absetz- und/oder Aufschwimmerscheidungen, was beim Endanwender zu erheblichen Problemen führt.

Sind die Polyetherbausteine in den Polyethercarboxylaten in der Hauptkette oder als Seitenkettenbestandteil an der Hauptkette über Estergruppen angebunden, kann es bereits während der Lagerung der wäßrigen Zubereitungen zu einer unerwünschten Hydrolyse unter Zerstörung der Polymerstruktur kommen.

20 Diesem Problem kann nur "symptomatisch" durch Lagerung bei niedrigen Temperaturen begegnet werden, was die Anwendung derartiger wäßriger Zubereitungen besonders in warmen Klimazonen sehr stark einschränkt. Zu der mangelnden Stabilität bei Temperaturen über 30 °C kommt die Empfindlichkeit gegenüber Frosteinwirkung. Aufgrund der genannten
25 Tatsachen hat sich der Einsatz von Pulvern gegenüber wäßrigen Zubereitungen immer bewährt.

Entsprechend dem Stand der Technik werden Polymerpulver auf Polyethercarboxylatbasis durch Versprühen der wäßrigen Zubereitungen in einem
30 Heißluftstrom (Sprühtrocknung) gewonnen, wobei vorteilhafterweise Antioxidantien sowie Sprühhilfsmittel zugesetzt werden müssen, um

- a) die Selbsterwärmung bzw. Selbstentzündung derartiger Polymere während und nach dem Trocknungsprozess zu verhindern
- b) ein Verkleben der wachsartigen Polymerteilchen im Trockner einzudämmen.

5

Eine Vernachlässigung der unter a) genannten Sicherheitsrisiken hat bereits zu Bränden während des Sprühtrocknungsprozesses geführt. Weiterhin gestaltet es sich trotz des Einsatzes von Sprühhilfsmitteln teilweise schwierig, ein klebfreies und verbackungsresistentes Polymerpulver zu isolieren, vor allem dann, wenn der Polyetheranteil im Polymer hoch und der Carboxylanteil niedrig ist. Diese Nachteile, der hohe Energiebedarf der Sprühtrocknung und die bei der Sprühtrocknung einzuhaltenden Emissionsgrenzwerte sind besonders gravierend.

10

15

Besonders unwirtschaftlich ist die Vorgehensweise, nach der das Polyethercarboxylat zunächst in einer lösemittelfreien Polymerisation erzeugt, mit Wasser verdünnt und anschließend neutralisiert wird. Danach erfolgt die Sprühtrocknung mit den o. g. Nachteilen, wobei das im Verdünnungsprozess zugeführte Wasser wieder entfernt werden muss.

20

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf der Basis von Polyethercarboxylaten bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik vermeiden, d.h. bei hohen Temperaturen lagerstabile sowie andererseits frostunempfindliche Produkte liefern, die keine Konservierungszusätze benötigen, stabil sind gegenüber Selbstentzündung und thermooxidativen Zerfall, verklebungs- und verbackungsresistente Pulver liefern und mit einem geringen Energieverbrauch und nach einem rationellen Verfahren zugänglich sind.

25

30

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß sie

- a) 5 bis 95 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymers, das aus polyoxyalkylenhaltigen Strukturbausteinen, Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren sowie ggf. weiteren Monomeren aufgebaut ist, und
- 5 b) 5 bis 95 Gew.-% eines feinteiligen mineralischen Trägermaterials mit einer spezifischen Oberfläche von 0,5 bis 500 m²/g (nach BET gemäß DIN 66 131) enthalten.
- 10 Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Einarbeitung der Polyethercarboxylate (Komponente a) in die mineralische Komponente b) so effektiv gestaltet werden kann, daß bis zu 90 Gew.-% Wirkstoff, d. h. Polyethercarboxylatanteil in der Polymerzusammensetzung erzielt werden können.
- 15 Besonders überraschend war außerdem die Tatsache, daß die Verklebungs- und Verbackungsresistenz gegenüber sprühgetrockneten Produkten deutlich erhöht war sowie zusätzliche Vorteile bei der Anwendung der Zusammensetzungen in zementhaltigen Baustoffmischungen gefunden wurden.
- 20 Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung verwendeten wasserlöslichen Polymere sind Produkte, die in der Haupt- oder in der Seitenkette Polyoxyalkylengruppen, vorzugsweise Polyethylen- bzw. Polypropylenglykol-Gruppen enthalten und darüber hinaus aus Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren wie vorzugsweise
- 25 Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure und Itaconsäureanhydrid aufgebaut sind. Zusätzlich können weitere Monomere auf Vinyl- oder Acrylatbasis zum Aufbau der Polyethercarboxylate beitragen, wie Styrol, α -Methylstyrol, Isobuten, Diisobuten, Cyclopentadien, Ethylen, Propylen, Isopren, Butadien, Acrylnitril, Chloropren, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-
- 30 Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylamido-

methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylchlorid, Methylvinylether, Ethylvinylether, Allylalkohol, Allylsulfonsäure, Allylchlorid und andere.

Die Polymere können linear, kurzkettenverzweigt, langkettenverzweigt oder
5 vernetzt sein und in Kammform, Sternform, Hantelform und anderen morphologisch denkbaren Strukturen vorliegen.

Beispiele sind Blockcopolymere aus Polymethacrylsäure und Polyethylenglykol, kammartig aufgebaute Polymere aus einer Polymethacrylsäurehaupt-
10 kette und einzelnen über Estergruppierungen gebundenen Polyethylenoxid-seitenketten, mit Methylpolyethylenglykol teilveresterte Maleinsäureanhydrid/Styrol-Copolymere, Allylpolyethylenglykol/Maleinsäure-Copolymere, Vinylpolyethylenglykol/Maleinsäuremonoester-copolymere, Pfropfcopolymere bestehend aus einem Polyethylen- bzw. Polypropylenglykolgrundgerüst und
15 Maleinsäureanhydrid- bzw. Acrylsäureseitenketten, die ihrerseits wiederum verestert bzw. teilverestert sein können.

Auch ionische Gruppen tragende und daher wasserlösliche Polyester, Polyamide und Polyurethane auf der Basis von Alkylenoxiden wie Ethylen-
20 oxid, Propylenoxid oder Butylenoxid sind möglich.

Diese Polyethercarboxylate können in Form ihrer freien Säuren oder neutralisiert vorliegen und nach dem Verfahren der Lösungs-, Substanz-, inversen Emulsions- oder Suspensionspolymerisation hergestellt werden.

25 In bevorzugten Ausführungsformen kommen in Substanz hergestellte Polyethercarboxylate zum Einsatz. Bei diesen ist der erfindungsgemäße Nutzen besonders hoch, da diese dem Stand der Technik gemäß zunächst mit Wasser verdünnt, neutralisiert und anschließend unter Beseitigung des
30 vorher zugeführten Wassers durch Sprühtrocknung in ein Pulver überführt werden.

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß die verwendeten feinteiligen mineralischen Trägermaterialien eine spezifische Oberfläche von 0,5 bis 500 m²/g (ermittelt nach BET gemäß DIN 66 131) aufweisen. Die Gewichtsanteile an Trägermaterialien in den pulverförmigen Polymerzusammensetzungen hängen vom Typ, der Zusammensetzung und der Einarbeitungsform des Polymers sowie von der spezifischen Oberfläche und dem Adsorptionsvermögen des mineralischen Trägermaterials ab. Sie können daher in einem sehr breiten Bereich von 5 bis 95 Gew.-% schwanken.

Der Typ dieser Trägermaterialien unterliegt keiner besonderen Beschränkung. Wesentlich ist, daß sich das Material gut mit dem Polyethercarboxylat verträgt, die Wirkung des Polymers nicht negativ beeinflusst und bereits in geringen Mengen pulverförmige verklebungs- und verbackungsresistente Polymerzusammensetzungen ergibt.

Vorzugsweise eingesetzt werden können Kreide, Kieselsäure, Calcit, Dolomit, Quarzmehl, Bentonit, Bimsmehl, Titandioxid, Flugasche, Zement (Portlandzement, Hochofenzement, etc.) Aluminiumsilikat, Talkum, Anhydrit, Kalk, Glimmer, Kieselgur, Gips, Magnesit, Tonerde, Kaolin, Schiefer- und Gesteinsmehl, Bariumsulfat sowie Gemische aus diesen Materialien. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das mineralische Trägermaterial bereits eine oder mehrere mineralische Komponenten eines Baustoffs.

Die feinteiligen Trägermaterialien besitzen eine bevorzugte Teilchengröße von 0,1 bis 1000 µm.

Gegebenenfalls können die mineralischen Trägermaterialien in Kombination mit organischen (nicht-mineralischen) Zusätzen wie Cellulosepulvern bzw. -fasern sowie Pulvern bzw. Fasern organischer Polymere (Polyacrylnitril, Polystyrol, etc.) verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der pulverförmigen Polymerzusammensetzungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Polyethercarboxylat unmittelbar nach dem Polymerisations-
Herstellungsprozeß in das jeweilige mineralische Trägermaterial eingearbeitet
5 wird. Vorzugsweise wird das Polymer in das vorgelegte ggf. vorgewärmte mineralische Trägermaterial in so fein verteilter Form wie möglich eingebracht, wobei das Polyethercarboxylat ein Substanzpolymer darstellt oder in Form einer wäßrigen Lösung, einer inversen Emulsion oder Suspension vorliegen kann.

10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein durch Substanzpolymerisation bei 110 bis 140 °C hergestelltes Polyethercarboxylat im Temperaturbereich von 70 bis 120 °C auf ein vorgewärmtes mineralisches Trägermaterial (bspw. vom Typ einer Kieselsäure) in einem Mischer
15 aufgesprüht.

Eine besonders effektive Einarbeitung, die verbunden ist mit einem sehr geringen Verbrauch an mineralischem Trägermaterial, kann durch Vernebelung des Polyethercarboxylates auf das vorgewärmte Trägermaterial erreicht
20 werden. Die Effektivität sinkt, wenn das Polymer auf das Trägermaterial versprüht, getropft bzw. geschüttet wird, weil in der angegebenen Reihenfolge die Oberfläche der einzuarbeitenden Substanz kleiner wird.

Von besonderem Interesse ist weiterhin die Mischtechnik bei der Einarbeitung, die sich sehr stark am Typ des verwendeten Trägermaterials orientiert.
25

Trägermaterialien mit einer ausgeprägten porösen Struktur, wie z. B. Kieselsäuren, weisen ein besonders hohes Adsorptionsvermögen auf.

30 Mischer, an deren Mischwerkzeugen hohe Scherkräfte wirksam werden, können die poröse Struktur zerstören, wodurch die in den Hohlräumen festgehaltenen Polyethercarboxylate wieder herausgepreßt werden. Es

empfehlte sich daher, für diesen Trägertyp Mischapparate mit geringen Scherkräften, wie Trommelmischer, V-Mischer, Taumelmischer oder andere Vertreter aus der Gruppe der Freifallmischer zu verwenden.

5 Darüber hinaus sind für poröse Träger Konusmischer, Pflugscharmischer oder Spiralmischer mit vertikal oder horizontal angeordneten Mischwerkzeugen geeignet. Für mineralische Träger, deren Struktur durch den Mischprozess nicht gestört werden kann, sind auch alle anderen Apparatetypen nutzbar, wie Dissolver, Schneckenmischer, Doppelschneckenmischer,
10 Air-Mix-Mischer und andere.

Es ist schließlich im Rahmen der vorliegenden Erfindung noch möglich, einen Trocknungsprozess nach der Einarbeitung des Polyethercarboxylates in den Träger anzuschließen, um die Ergiebigkeit des Trägermaterials zu steigern.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mindestens einer pulverförmigen Polymerzusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung in Baustoffen, wobei als Baustoffe Bitumenprodukte wie Asphalt, bituminöse Klebe-, Dichtungs-, Spachtel- und Anstrich- bzw. Beschichtungsmassen (Parkdeck), oder auf hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie
20 Zement bzw. latent hydraulischen Bindemitteln wie Flugasche und Trass basierende Produkte wie Mörtel (Vergußmörtel), Estriche, Beton, Putze, Klebe-, Dichtungs- und Spachtelmassen sowie Anstriche in Frage kommen. Als weitere Gruppe kommen die gipsbasierenden Baustoffe (Mörtel, Putz,
25 Estrich), die anhydritbasierenden Baustoffe, die sonstigen calciumsulfatbasierenden Baustoffe, die Gruppe der keramischen Massen, der Feuerfestmassen und der Ölfeldbaustoffe in Betracht. Schließlich können die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen auch in dispersionsbasierenden Baustoffen wie Dispersionsfliesenklebern, elastischen Dichtschlämmen, Grundierungen, Mörtelhaftzusätzen sowie pulverförmigen Innen- und
30 Außenwandfarben eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Polymerzusammensetzungen können auch in Kombination o. g. Baustoffgruppen verwendet werden, z. B. in bitumenhaltigen zementären Fließestrichen, Vergußmörteln, etc.

- 5 Die Einarbeitung der pulverförmigen Polyethercarboxylate in den Baustoff erfolgt in der Regel zusammen mit anderen Füllstoffen und Baustoffadditiven wie Dispersionspulvern, Wasserretentionsmitteln, Verdickern, Verzögerern, Beschleunigern, Netzmitteln u. a. Der Anteil an Polyethercarboxylat liegt üblicherweise bei 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des
- 10 Baustoffs. Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Polymerzusammensetzungen weisen eine Reihe von Vorteilen gegenüber auf herkömmliche Weise gewonnenen Polyethercarboxylaten in Pulverform auf. Dies soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

15 Beispiele

Beispiel 1

In einem Taumelmischer der Fa. Bachofen AG, Basel wird durch Mischen über einen Zeitraum von 75 min eine pulverförmige Polymerzusammensetzung bestehend aus 75 g einer auf 80 °C vorgewärmten Fällungskieselsäure

20 mit einer spezifischen Oberfläche von 190 m²/g und 425 g eines aufgeschmolzenen Polyethercarboxylates (A) bei 80 °C hergestellt.

Das Polyethercarboxylat (A) wurde durch eine lösemittelfreie Polymerisation wie folgt hergestellt:

25

50,1 g Maleinsäureanhydrid (0,51 Mol) werden mit 294 g Methylpolyethylenglykol-1150 (0,256 Mol) bei einer Temperatur von 120 °C über einen Zeitraum von 3 h unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff verestert. Zu dem auf diese Weise erhaltenem Vorlagegemisch wurden aus separaten

30 Zuläufen bei 110 °C einerseits 72,8 g Styrol (0,7 Mol), welches eine geringe Menge von n-Dodecylmercaptan enthält, über einen Zeitraum von 90 min und andererseits 8,3 g Azobisisobutyronitril gelöst in 50 ml Aceton

über einen Zeitraum von 120 min hinzugefahren. Es wurde permanent mit Stickstoff gespült, so dass bereits während der Zulaufphase ein Großteil des Acetons ausgetrieben werden konnte. In einer 2stündigen Nachreaktion bei 120 °C wurde das restliche Aceton entfernt, wobei ein hellgelbes Substanzpolymer aus Maleinsäureanhydrid, Styrol und Methylpolyethylenglykol-1150-monomaleinat im Molverhältnis 0,5 : 1,37 : 0,5 erhalten wurde (Polyethercarboxylat A). Nach Zusatz von 0,5 Gew.-% eines Antioxidationsmittels und Aufsprühen auf das eingangs erwähnte mineralische Trägermaterial sowie Mischen über 75 min wurde ein verklebungs- und verbackungsresistentes, rieselfähiges, elfenbeinfarbenes Pulver erhalten mit einem Wirkstoffgehalt an Polyethercarboxylat von 85 Gewichtsprozent (mittlerer Teilchendurchmesser 39 µm).

Vergleichsbeispiel 1

Dem Stand der Technik gemäß wurde das im Beispiel 1 synthetisierte Substanzpolymer auf 80 °C abgekühlt und in 425 g Wasser eingerührt. Nach Abkühlen der erhaltenen wäßrigen Lösung wurde durch langsame Zugabe von verdünnter Natronlauge ein pH-Wert von 8,5 eingestellt. Es wurden 0,5 Gew.-% bezogen auf den Polymergehalt eines Antioxidationsmittels eingerührt, und in einem Laborsprühtrockner der Fa. NIRO wurde die aus Viskositätsgründen weiter mit Wasser auf 30 Gew.-% verdünnte Polymerlösung in ein Pulver überführt. Es wurde ein leicht braun gefärbtes Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 54 µm erhalten, das sehr stark zum Verklumpen neigte.

25

Die in den Beispielen erhaltenen Pulver wurden hinsichtlich folgender Daten charakterisiert:

1. Polymergehalt (GPC)
2. Fließverhalten der Pulver (Auslaufgefäß)
- 30 3. Verbackungsresistenz der Pulver (2 kg-Druckbelastung)
4. Fließmittelwirkung in einer zementären Baustoffmischung

Beispiel 2 bis 9

Es wurde verfahren, wie unter Beispiel 1 beschrieben, jedoch wurden folgende feinteilige mineralische Trägermaterialien anstelle der dort verwendeten Kieselsäure eingesetzt (Tabelle 1):

5

Tabelle 1:

Beispiel	Träger		Gewichtsanteile
	Typ	spez. Oberfläche (m ² /g)	Polymer / Träger (%)
2	Kreide	11	40 : 70
3	Dolomit (mikronisiert)	4	45 : 55
4	Kieselgur	65	55 : 45
5	Calciumsilikat	35	70 : 30
6	Aluminiumsilikat	100	50 : 50
7	Natriumaluminiumsilikat	80	65 : 35
8	Fällungskieselsäure	450	80 : 20
9	Fällungskieselsäure/ Kreide (1 : 1)	450 11	75 : 25

20 Beispiel 10 bis 15:

Anstelle des im Beispiel 1 eingesetzten, durch lösemittelfreie Copolymerisation gewonnenen Polyethercarboxylates wurden folgende Polymere eingesetzt (Tabelle 2):

25 Tabelle 2:

Beispiel	Polyether-carboxylat ²⁾	Synthesetyp	Gewichtsverhältnis Polymer/Träger ¹⁾ (%)
10	B	Substanzpolymerisation	87 : 13
11	C	Substanzpolymerisation	90 : 10
12	D	Substanzpolymerisation	81 : 19
13	E	Substanzpolymerisation	80 : 20
14	F	Substanzpolymerisation (Pfropfpolymerisation)	75 : 25
15	G	wäßrige Lösungspolymeration	67 : 33

35 ¹⁾ Träger: Fällungskieselsäure (spezifische Oberfläche : 190 m²/g)

²⁾ Polymerzusammensetzungen:

- B Maleinsäureanhydrid / Styrol / Methylpolyethylenglykol - 2000 - monomaleinat - Copolymer (0,60 : 1,37 : 0,40 Molverhältnis)
- C Maleinsäureanhydrid / Styrol / Methylpolyethylenglykol - 5000 - monomaleinat - Copolymer (0,73 : 1,37 : 0,27 Molverhältnis)
- 5 D Maleinsäureanhydrid / Allylpolyethylenglykol - 1100 - monoethylether-Copolymer (1,15 : 1 Molverhältnis)
- E Maleinsäureanhydrid / Vinylpolyethylenglykol - 500 - monomethylether-Copolymer (1,10 : 1 Molverhältnis)
- F zu 50 Mol.-% teilverestertes Pfcopolymer aus Methylpolyethylenglykol - 500 und Maleinsäureanhydrid (1 : 1,6 Molverhältnis)
- 10 G Maleinsäure/Ethylenglykolmonovinylether/Methylpolyethylenglykol - 2000 - monoethylether - Copolymer (0,40 : 0,85 : 0,37 Molverhältnis, Feststoffgehalt: 45 %, Natriumsalz, pH 6,5)

15 Vergleichsbeispiele 2 bis 7:

Die in den Beispielen 10 bis 15 aufgeführten Polyethercarboxylate B bis G wurden nach der im Vergleichsbeispiel 1 angegebenen Verfahrensweise verdünnt, neutralisiert, mit Antioxidationsmittel versehen und mittels Sprühtrocknung in Pulver überführt.

20

Die aus den Erfindungsbeispielen 1 bis 15 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 7 erhaltenen Testergebnisse sind in den folgenden Anwendungsbeispielen zusammenfaßt.

25 Anwendungsbeispiel 1

Polymergehalt der pulverförmigen Polymerzusammensetzungen in den erfindungsgemäßen und Vergleichsbeispielen

Der Polymergehalt wurde durch Gelpermeationschromatographie ermittelt

30 (Bedingungen: Waters (Milford, MA); Shodex OH Pak KB-804 und KB-802,5; Standard: Polyethylenglykol; Eluent: $\text{NH}_4\text{COO}/\text{CH}_3\text{CN}$ 80 : 20 v/v).

Es hat sich gezeigt, dass die direkte Überführung der Polymere gemäß der Beispiele 1 bis 15 in Pulver nicht mit einer Verminderung des wirksamen Polymeranteils verbunden ist. Demgegenüber ist bei Polymeren, die Esterbindungen enthalten und nach dem Stand der Technik gemäßen Verfahren in Pulver überführt werden, der Polymergehalt nach der Sprühtrocknung signifikant reduziert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein Teil der über Estergruppen angebondenen Polyetherbestandteile der als Kamm- oder Pfropfcopolymere vorliegenden Polyethercarboxylate im Verdünnungs-, Neutralisations- und Sprühtrocknungsprozess abgespalten werden.

Tabelle 3

Beispiel	Polyether-carboxylat ¹⁾	Polymergehalt ²⁾ (Gew.-%)	
		nach der Polymerisation	im Pulver
Beispiel 1	A	89,7	89,6
Beispiel 2	A	88,9	88,7
Beispiel 6	A	87,4	87,6
Beispiel 8	A	86,6	86,7
Beispiel 9	A	88,0	88,0
Vergleich 1	A	89,2	79,4
Beispiel 10	B	82,2	83,0
Vergleich 2	B	81,7	73,6
Beispiel 11	C	79,5	79,5
Vergleich 3	C	79,2	70,0
Beispiel 14	F	90,4	90,3
Vergleich 6	F	90,3	83,8

¹⁾ Polymerzusammensetzung vgl. Bsp. 1 und Tabelle 2

²⁾ GPC

Anwendungsbeispiel 2

Fließverhalten und Rieselfähigkeit erfindungsgemäßer Polymerzusammensetzungen und von Vergleichspolymeren

Die Fließfähigkeit (ohne Druckbehandlung) wurde nach K. Klein: Seifen, Öle, Fette, Wachse 94 (1968), Seite 12 für verschiedene Polymerzusammen-

setzungen bestimmt. Hierzu wurden siliconisierte Glasauslaufgefäße mit unterschiedlichen Auslaufdurchmessern bis zum Rand mit der Prüfsubstanz gefüllt. Die Bewertung erfolgte mit den Noten 1, d. h. das Pulver fließt ohne zu stocken aus dem Fließgefäß mit der kleinsten Auslauföffnung (\varnothing 2,5 mm), bis zur Note 6, d. h. das Pulver fließt auch aus dem Meßgefäß mit der größten Öffnung nicht mehr aus (\varnothing 18 mm). Begonnen wurden die Messungen für jedes Pulver mit dem Meßgefäß mit der größten Auslauföffnung.

Tabelle 4: "Fließ- und Rieselfähigkeit"

Beispiel	Polyethercarboxylat ¹⁾	Bewertungsziffer "Fließ- und Rieselfähigkeit"
Beispiel 1	A	"sehr gut" (1)
Beispiel 2	A	"gut - befriedigend" (2 - 3)
Beispiel 3	A	"befriedigend" (3)
Beispiel 4	A	"gut" (2)
Beispiel 5	A	"gut" (2)
Beispiel 6	A	"gut" (2)
Beispiel 7	A	"sehr gut" (1)
Beispiel 8	A	"sehr gut" (1)
Beispiel 9	A	"gut" (2)
Vergleich 1	A	"ungenügend" (6)
Beispiel 10	B	"sehr gut" (1)
Vergleich 2	B	"mangelhaft" (5)
Beispiel 11	C	"sehr gut" (1)
Vergleich 3	C	"ausreichend" (4)
Beispiel 12	D	"gut" (2)
Vergleich 4	D	"ungenügend" (6)
Beispiel 13	E	"befriedigend" (3)
Vergleich 5	E	"ungenügend" (6)
Beispiel 14	F	"gut" (2)
Vergleich 6	F	"ausreichend" (4)
Beispiel 15	G	"befriedigend" (3)
Vergleich 7	G	"ausreichend" (4)

¹⁾ Polymerzusammensetzung vgl. Bsp. 1 und Tabelle 2

Anwendungsbeispiel 3

Verbackungsresistenz von erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen und Vergleichspolymeren

5 Pulverförmige Produkte neigen bei Stapelung in Säcken oder im Silo zum Zusammenbacken. Zur Beurteilung der Verbackungsresistenz oder Stapelfähigkeit wurde das zu prüfende Pulver in einen Stahlzylinder von 50 mm Innendurchmesser ca. 20 mm hoch eingefüllt und mit einem Druckstempel von 1,2 kg Gewicht und einem Auflagegewicht von 2 kg belastet.

10

Der bei dieser Prüfanordnung vorliegende Druck beträgt 0,17 kg/cm², was dem Druck von 10 bis 12 aufeinanderliegenden Säcken mit 50 kg Füllgewicht entspricht. Nach 24 h Belastung wird das Auflagegewicht entfernt und die "Pulvertablette" aus der Hülse gedrückt. Die Härte der Pulvertablette wird nach folgendem Beurteilungsschema als Kriterium für die Verbackungsresistenz angesehen.

15

Tabelle 5

Beurteilung	Note	Verhaltensmerkmal
20 sehr gut	1	völlig unverändert
gut	2	lose haftend, in Originalzustand zerfallend
befriedigend	3	locker geformt, bei leichtem Fingerdruck pulverig zerfallend
ausreichend	4	locker verbacken, gerade noch zerfallend
25 mangelhaft	5	halbfest verbacken, nicht mehr zerfallend
ungenügend	6	fest geformt

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Tabelle 6

Beispiel	Polyethercarboxylat ¹⁾	Bewertungsziffer "Verbackungsresistenz"
1	A	"gut" (2)
Vergleich 1	A	"ausreichend" (4)
10	B	"gut" (2)
Vergleich 2	B	"mangelhaft" (5)
11	C	"gut" (2)
Vergleich 3	C	"befriedigend" (3)
12	D	"gut" (2)
Vergleich 4	D	"ausreichend" (4)
13	F	"gut" (2)
Vergleich 5	F	"ausreichend" (4)
15	G	"gut" (2)
Vergleich 7	G	"befriedigend" (3)

¹⁾ Polymerzusammensetzung vgl. Bsp. 1 und Tabelle 2

Anwendungsbeispiel 4

Fließmittelwirkung in einem zementhaltigen Baustoff

20

Die erfindungsgemäßen sowie die aus den Vergleichsbeispielen erhaltenen Pulver wurden in einer Mörtelformulierung auf ihre anwendungstechnischen Eigenschaften hin untersucht. Hierzu wurden die pulverförmigen Polymerzusammensetzungen mit den gemäß DIN 1164 Teil 7 vorgeschriebenen Anteilen an Sand und Portlandzement (CEM I 42,5 R Kiefernfelden) trocken vermischt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Wasser und ein normgerechtes Anmischen der Bestandteile. Sofort sowie nach 15, 30, 45 und 60 Minuten wurde das Ausbreitmaß der Frischmörtel für jeden Pulvertyp ermittelt.

30

Tabelle 7

	Beispiel	Polymer- dosierung ¹⁾	Polyether- carboxylat ²⁾	Ausbreitmaß (cm)				
				sofort	15 min	30 min	45 min	60 min
5	1	0,15	A	23,5	22,5	20,1	19,0	18,3
	Vergleich 1	0,15	A	22,9	19,6	17,4	16,3	15,4
	10	0,15	B	25,0	24,1	22,1	19,3	17,2
	Vergleich 2	0,15	B	24,3	22,0	19,4	17,0	14,0
10	11	0,20	C	26,1	23,6	21,1	19,9	18,4
	Vergleich 3	0,20	C	25,4	21,6	19,9	17,3	14,6
	15	0,15	G	27,9	26,1	24,9	23,9	23,0
	Vergleich 7	0,15	G	26,0	24,0	21,4	20,0	17,3

¹⁾ Angabe in Gew.-% Polyethercarboxylat bezogen auf das Zementgewicht

²⁾ Polymerzusammensetzung vgl. Bsp. 1 und Tabelle 2

15 W/Z = 0,45

CEM I 42,5 R Kiefersfelden

1 Gew.-% Tributylphosphat bzgl. Polymer

20 Bedingt durch den Verlust an Polyetherseitenketten verlieren Mörtelmischungen, die gemäß dem Stand der Technik hergestellte Polymerpulver enthalten, deutlich schneller an Verarbeitbarkeit als Mischungen mit erfindungsgemäßen pulverförmigen Polymerzusammensetzungen. Dies ist auf die verminderte sterische Stabilisierung der Zementteilchen zurückzuführen.

25

Ansprüche

1. Pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf der Basis von
5 Polyethercarboxylaten, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - a) 5 bis 95 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymers, das aus polyoxyalkylenhaltigen Strukturbausteinen und Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren sowie ggf. weiteren Monomeren aufgebaut ist, und
 - 10 b) 5-bis 95 Gew.-% eines feinteiligen mineralischen Trägermaterials mit einer spezifischen Oberfläche von 0,5 bis 500 m²/g (nach BET gemäß DIN 66 131) enthalten.
2. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer Polyethylen- bzw. Polypropy-
15 lenglykolgruppen in der Haupt- oder in der Seitenkette enthält.
3. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-
20 Monomere aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure und Itaconsäureanhydrid bestehen.
4. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
25 dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer noch aus weiteren Monomeren auf Vinyl- oder Acrylatbasis aufgebaut ist.
5. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
30 dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe Kreide, Kieselsäure, Calcit, Dolomit, Quarzmehl, Bentonit, Bimsmehl, Titandioxid, Flugasche, Zement (Portlandzement, Hochofenzement), Aluminiumsilicat, Talkum, Anhydrit, Kalk, Glim-

mer, Kieselgur, Gips, Magnesit, Tonerde, Kaolin, Schiefer- und Gesteinsmehl, Bariumsulfat sowie Gemische aus diesen Materialien.

- 5 6. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mineralischen Trägermaterialien in Kombination mit organischen Zusätzen wie Cellulosepulvern bzw. -fasern sowie Pulvern bzw. Fasern organischer Polymere verwendet werden.
- 10 7. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägermaterialien eine Teilchengröße von 0,1 bis 1000 μm aufweisen.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung von Polymerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarboxylat unmittelbar nach dem Polymerisations-Herstellungsprozeß in das jeweilige mineralische Trägermaterial eingearbeitet wird.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyethercarboxylat ein Substanzpolymer verwendet.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das aufgeschmolzene Polyethercarboxylat auf ein vorgewärmtes mineralisches Trägermaterial bei 70 bis 120 °C aufsprüht.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarboxylat in Form einer wäßrigen Lösung, einer inversen Emulsion oder Suspension in das mineralische Trägermaterial eingearbeitet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Trägermaterial mit einer porösen Struktur Mischer mit geringen Scherkräften, wie z. B. Freifallmischer, einsetzt.
- 5
13. Verwendung der Polymerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Baustoffen, in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% an Polyethercarboxylat bezogen auf das Gewicht des Baustoffs.
- 10
14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Baustoffe Bitumenprodukte, auf hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zement bzw. latent hydraulischen Bindemitteln basierende Baustoffe, Gips-, Anhydrit- oder sonstige Calciumsulfat-basierende Baustoffe, keramische Massen, Feuerfestmassen, Ölfeldbaustoffe und dispersionsbasierende Baustoffe einsetzt.
- 15
15. Verwendung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die pulverförmigen Polymerzusammensetzungen mit anderen Baustoffadditiven und Füllstoffabmischungen kombiniert werden.
- 20
16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die anderen Baustoffadditive aus Dispersionspulvern, Wasserretentionsmitteln, Verdickern, Verzögerern, Beschleunigern und Netzmitteln ausgewählt sind.
- 25

In. ational Application No
PCT/EP 00/00999

IPC 7 C04B20/10 C04B24/32 C04B24/26 C08L71/00 C08J3/20

B. FIELDS SEARCHED

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199817 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A93, AN 1998-189048 XP002141409 & JP 10 045451 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD), 17 February 1998 (1998-02-17) abstract</p>	<p>1,3,5,8, 11,12,14</p>
P,X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 June 1999 (1999-06-30) & JP 11 079802 A (UBE IND LTD), 23 March 1999 (1999-03-23) abstract</p>	<p>1,5,7,8, 11,14</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 2000

Date of mailing of the international search report

10/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Theodoridou, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No

PCT/EP 00/00999

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30 November 1998 (1998-11-30) & JP 10 226550 A (NOF CORP), 25 August 1998 (1998-08-25) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1,2,5,7, 11,12,14</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00999

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10045451 A	17-02-1998	NONE	
JP 11079802 A	23-03-1999	NONE	
JP 10226550 A	25-08-1998	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B20/10 C04B24/32 C04B24/26 C08L71/00 C08J3/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B C08L C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199817 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A93, AN 1998-189048 XP002141409 & JP 10 045451 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD), 17. Februar 1998 (1998-02-17) Zusammenfassung	1,3,5,8, 11,12,14
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30. Juni 1999 (1999-06-30) & JP 11 079802 A (UBE IND LTD), 23. März 1999 (1999-03-23) Zusammenfassung	1,5,7,8, 11,14

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juni 2000

Abendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Theodoridou, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30. November 1998 (1998-11-30) & JP 10 226550 A (NCF CORP), 25. August 1998 (1998-08-25) Zusammenfassung -----	1,2,5,7, 11,12,14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10045451 A	17-02-1998	KEINE	
JP 11079802 A	23-03-1999	KEINE	
JP 10226550 A	25-08-1998	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

XP-002246899

AN - 1983-57219K [24]

A - [001] 013 028 034 039 04- 040 06- 074 075 076 077 081 085 09- 134 147
157 198 200 230 231 239 24- 240 250 27& 28& 31- 336 341 359 37- 40-
44& 48- 58& 58- 59& 623 626 688 720 723 724 726

AP - JP19810172829 19811030

CPY - JAPC

DC - A14 A25 A93 L02

FS - CPI

IC - C04B13/24

KS - 0013 0044 0218 0224 0231 0411 0412 0415 0418 0419 0422 0495 0496 0502
0503 0586 0587 0600 0601 1214 1215 1218 1279 1588 1592 1602 1606 1630
1634 2001 2002 2014 2021 2022 2198 2202 2207 2300 3152 3205 3275

MC - A04-B A04-F04 A04-F06E A07-A02C A10-E21 A12-R01 L02-D14

PA - (JAPC) NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

PN - JP58074552 A 19830506 DW198324 007pp

- JP59018338B B 19840426 DW198421 000pp

PR - JP19810172829 19811030

XA - C1983-055584

XIC - C04B-013/24

AB - J58074552 Agent comprises (A) copolymer derived from (a) 1-95 wt.% of polyalkylene glycol mono(meth)acrylate system monomer of formula (I), (b) 90-5 wt.% (metha)acrylic acid system monomer (II) of formula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_4)\text{COOX}$ and (c) 0-50 wt.% of monomer copolymerisable with (a) and (b) (the sum of (a), (b) and (c) is 100 wt.%) and (B) copolymer obt'd. by neutralising copolymer (A) with alkaline substance (e.g. caustic soda). (R1 is hydrogen or methyl group, R2 2-4C alkylene group, R3 hydrogen or 1-5C alkyl group, and n integer of 1-100). (R4 is H or Me and X is H, mono or di-valent metal, ammonium or org. amin gp).

- The agent can exhibit excellent dispersing effect by addn. of a very small amt. of the agent without damaging the other properties.

IW - CEMENT DISPERSE AGENT CONTAIN METHO ACRYLIC ACID POLYMER CONTAIN POLY ALKYLENE GLYCOL MONO METHO ACRYLATE COMPONENT PART NEUTRALISE ALKALI

IKW - CEMENT DISPERSE AGENT CONTAIN METHO ACRYLIC ACID POLYMER CONTAIN POLY ALKYLENE GLYCOL MONO METHO ACRYLATE COMPONENT PART NEUTRALISE ALKALI

NC - 001

OPD - 1981-10-30

ORD - 1983-05-06

PAW - (JAPC) NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

TI - Cement dispersing agent contg. (meth)acrylic acid polymer - contg. poly:alkylene glycol mono (meth)acrylate component, which is in part neutralised with alkali

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—74552

⑤ Int. Cl.³

C 04 B 13/24

識別記号

庁内整理番号

6542—4G

③ 公開 昭和58年(1983)5月6日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ セメント分散剤

① 特 願 昭56—172829

② 出 願 昭56(1981)10月30日

⑦ 発 明 者 椿本恒雄

豊中市新千里北町2丁目10番4号

⑧ 発 明 者 細井戸正博

豊中市新千里東町2丁目7番C

・ 4 —109

⑥ 発 明 者 田原秀行

大阪市東淀川区瑞光5丁目6番12号

⑦ 発 明 者 枚田健

吹田市中の島町4番10号日本触媒化学工業株式会社川面寮内

① 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社

大阪市東区高麗橋5丁目1番地

④ 代 理 人 山口剛男

明 細 書

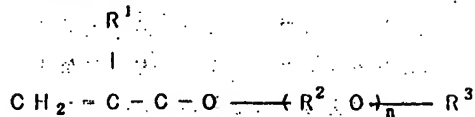
一般式

1. 発明の名称

セメント分散剤

2. 特許請求の範囲

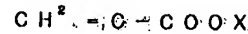
1. 一般式



但し、式中 R^1 は水素又はメチル基を表わし、 R^2 は炭素数 2～4 のアルキレン基を表わし、 R^3 は水素又は炭素数 1～5 のアルキル基を表わし、 n は 1～100 の整数を表わす。

で示されるポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(イ)、

R^4



(但し、式中 R^4 は水素又はメチル基を表わし、 X は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わす。)

で示される(メタ)アクリル酸系単量体

(ロ)、

及びこれらの単量体と共重合可能な単量体(ハ)を、

ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(イ) 1.0～9

5重量%、(メタ)アクリル酸系単量体

(ロ) 9.0～50重量%及び単量体(ハ) 0

～50重量%(但し、(イ)、(ロ)及び

(ハ)の合計は100重量%である。)の

比率で用いて得られた共重合体(A)及び

又は該共重合体(A)を更にアルカリ性

物質で中和して得られた共重合体(B)を主成分とするセメント分散剤。

2. 共重合体(A)が、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(イ)及び(メタ)アクリル酸系単量体(ロ)を、前者50~80重量%及び後者20~50重量%(但し、両者の合計は100重量%である。)の比率で用いて導かれたものである特許請求の範囲第1項記載のセメント分散剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明はセメント分散剤に関するものである。

近年、モルタル工事やコンクリート工事においてその作業性の改善、強度や耐久性の向上、ひびわれ性の減少あるいはその他の物性の向上を目的としてセメント分散剤を使用することが一般化している。

従来、セメント分散剤としてリグニンスルホン酸塩、グルコン酸やグルコヘプトン

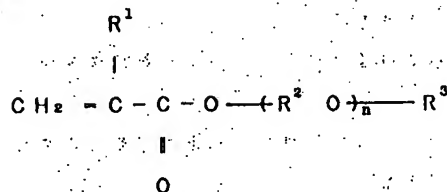
酸等の塩、ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩、ポリサッカライドノ塩化カルシウムノトリエタノールアミン配合組成物などが利用されている。リグニンスルホン酸塩は亜硫酸パルプ製造工程より得られるものであるが、その減水効果にバラツキがあり、また、空気混入量の増大によりモルタルやコンクリートなどの物性に悪影響を与えることがある等の欠点がある。グリコン酸やグルコヘプトン酸等の塩は、高い流動性を確保するために添加量を多くすると著しい硬化遅延性及び硬化不良を示し、利用上の大きな障害となっている。又ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩は、グルコン酸やグルコヘプトン酸等の塩などに比べ、添加量の少ない範囲では減水効果が小さいのが一般的で、高い流動性を確保するには多量に添加する必要がある。ポリサッカライド系のセメント分散剤としてはデンブ加水分解物があるが、これ単独使用では硬化遅延性が大きいいため、通常塩化カルシウムや水溶性アミンと併用されている。しかし塩化カルシウムは鉄筋の防錆上

有害である。

本発明はこのような現状に鑑み、従来のセメント分散剤にくらべて極めて少ない添加量で大きな分散効果を示し他の物性に悪影響を与えないセメント分散剤を提供するものである。

即ち本発明は、

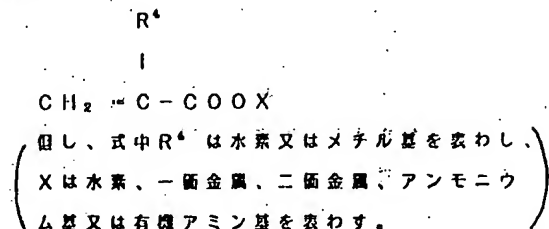
一般式



(但し、式中 R^1 は水素又はメチル基を表わし、 R^2 は炭素数2~4のアルキレン基を表わし、 R^3 は水素又は炭素数1~5のアルキル基を表わし、 n は1~100の整数を表わす。)

で示されるポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(イ)、(以下、単量体(イ)という。)

般式



で示される(メタ)アクリル酸系単量体(ロ)

(以下、単量体(ロ)という。)

及びこれらの単量体と共重合可能な単量体(ハ)

(以下、単量体(ハ)という。)

を、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(イ)10~95重量%、(メタ)アクリル酸系単量体(ロ)90~5重量%及び単量体(ハ)0~50重量%(但し、(イ)、(ロ)及び(ハ)の合計は100重量%である。)

の比率で用いて導かれた共重合体(A)及び/又は該共重合体(A)を更にアルカリ性物質で中和して得られた共重合体(B)を主成分とするセメント分散剤に関するものである。

本発明で用いられる単量体(イ)は、前記一般式で示されるものであり、公知の方法で得ることができる。単量体(イ)の例としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

単量体(ロ)は、前記一般式で示されるものである。単量体(ロ)の例としては、アクリル酸、メタクリル酸並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

共重合体(A)は、単量体(イ)、単量体(ロ)及び要すれば単量体(ハ)を前記特定比率を用いて導びかれたものである。この比率の範囲をはずれると優れた性能のセメント分散剤は得られない。

共重合体(A)を製造するには、重合開始剤を用いて前記単量体成分を共重合させればよい。共重合は溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。

溶媒中での重合は回分式でも連続式でも行うことができ、その際使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物等が挙げられる。原料単量体及び得られる共重合体(A)の溶解性並びに該共重合体(A)の使用時の便からは、水及び炭素数1~4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。炭素数1~4の低級

ことができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

単量体(ハ)は、単量体(イ)及び単量体(ロ)と共重合可能な単量体である。単量体(ハ)の例としては、炭素数1~20個の脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル；(メタ)アクリルアミド；マレイン酸、フマル酸、あるいはこれらの酸と炭素数1~20個の脂肪族アルコールまたは炭素数2~4個のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~100のポリアルキレングリコールとのモノエステルあるいはジエステル；酢酸ビニル、酢酸プロペニル等の酢酸アルケニルエステル；スチレン、p-メチルスチレン、スチレンスルホン酸等の芳香族ビニル；塩化ビニル、等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。単量体(ハ)は、得られる共重合体(A)又は共重合体(B)が水溶性となる範囲の量で、単量体(イ)、単量体(ロ)及び単量体(ハ)の合計に対して50重量%以下の範囲で用いるものである。

アルコールの中でもメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールが特に有効である。

氷媒体中で重合を行なう時は、重合開始剤としてアンモニウム又はアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際亜硫酸水素ナトリウム等の促進剤を用いることもできる。又、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、酢酸エチルあるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アソビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を用いることもできる。更に、水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤の組合せの中から適宜選択して用いることができる。重合温度は、用いられる溶媒や重合開始剤により適宜定められ

るが、通常0～120℃の範囲内で行なわれる。

塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アソビスイソブチロニトリル等の脂肪族アソ化合物等を用い、50～150℃の温度範囲内で行われる。

このようにして得られた共重合体(A)は、そのままセメント分散剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して得られる共重合体(B)をセメント分散剤の主成分として用いてもよい。このようなアルカリ性物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩；アンモニア；有機アミン等が好ましいものとして挙げられる。

また共重合体(A)の分子量は広い範囲のものが使用できるが、500～50,000の範囲内のものが好ましい。

共重合体(A)及び／又は共重合体(B)は、これらそれぞれの単独又は混合物をそのままセメ

ント分散剤として使用することができる。また、共重合体(A)及び／又は共重合体(B)を主成分とし他の公知のセメント混和剤と組み合わせる際、このような公知のセメント混和剤としては、例えば従来のセメント分散剤、空気運行人、セメント固形分散剤、防水剤、強度増進剤、硬化促進剤等を挙げることができる。

本発明のセメント分散剤は、ポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメント、あるいは石膏等のセメント以外の水硬材料等に用いることができる。

本発明のセメント分散剤は、従来のセメント分散剤に比較して少量の添加でも優れた効果を発揮する。例えば水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント重量の0.01～1.0%、好ましくは0.02～0.7%となる比率の量を調り混ぜの際に添加すればよい。この添加によりスランプの増大、水量の低減等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。添加量が0.01%未満では性能的に不十分であり、逆に

1.0%を超える多量を使用してもその効果は実質上頭打ちとなり、経済性の面からも不利となる。また本発明のセメント分散剤をポルトランドセメント、アルミナセメント、石膏、石灰等の複合組成からなる硬化速度の著しく速い急速硬化セメントに添加する際には、共重合体(A)や共重合体(B)を単独の単量体の組成及びセメントに対する添加量を調節することにより、所望の流動性と凝結遅延性とを与えることができる。

一般に、カルボキシル基を有する分散剤はセメント粒子上に強く吸着することによりこれらの粒子を水中に有効に分散させる。しかしその強い吸着性のために水和反応を妨げ、その結果、硬化を大きく遅延させる傾向がある。

一方、本発明のセメント分散剤では、主成分である共重合体(A)及び／又は共重合体(B)は1分子中にエチレンオキシド付加物という非イオン性の親水基とアニオン性のカルボキシル基とを有しており、前者の親水性及び立体障害によって後者のセメント粒子への吸着を抑制し、その結果、

従来のカルボキシル基を有する分散剤にくらべて凝結遅延効果が少なく、かつ優れた分散性能を発揮するものと考えられる。しかし、このような理由により本発明のセメント分散剤が何ら制限を受けるものではない。

次に本発明のセメント分散剤について参考例及び実施例を挙げて更に詳細に説明するが、もちろん本発明はこれだけに限定されるものではない。尚、例中特にことわりのない限り%は重量%を、また部は重量部を表わすものとする。

参考例 1

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイソプロピルアルコール(以下、IPAと略す。)390部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いでメトキシポリエチレングリコールモノメタアクリレート("NK-エステルM-9G"新中村化学工業製、エチレンオキシドの平均付加モル数9個)133部、メタアクリル酸27部、ベンゾイルパーオ

キシド2.44部及びIPA240部からなる混合物を120分で添加し、添加終了後更に0.49部のベンゾイルパーオキシドをIPA10部に分散させたものを30分毎に2回に分けて添加した。モノマーの添加完結後、120分間沸点に温度を保持して重合反応を完了させた。その後、カセイソーダ水溶液にて完全中和を行ない、IPAを留去して共重合体(1)の水溶液を得た。この共重合体(1)の40%水溶液のPH及び粘度は第1表に示した通りであった。

参考例 2

参考例1と同じ反応容器にメタノール390部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いでポリエチレングリコールモノメタアクリレート(“フレンマーPE350”日本油脂製、エチレンオキシドの平均付加モル数7.9個)96部、アクリル酸64部、アソビスイソブチロニトリル6.67部及びメタノール240部からなる混合物を120分で添加し、添加終了後更に1.33部のア

ソビスイソブチロニトリルをメタノール10部にとしたものを30分毎に2回に分けて添加した。モノマーの添加完結後、120分間沸点に温度を保持して重合反応を完了させた。その後、カセイソーダ水溶液にて完全中和を行ない、メタノールを留去して共重合体(2)の水溶液を得た。この共重合体(2)の40%水溶液のPH及び粘度は第1表に示した通りであった。

参考例 3

参考例1と同じ反応容器に水560.7部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃まで加熱した。次いでメトキシポリエチレングリコールモノメタアクリレート(“NK-エステルM-23G”新中村化学製、エチレンオキシド平均付加モル数23個)75部、アクリル酸25部及び水300部からなるモノマー混合溶液と5%過硫酸アンモニウム水溶液34.5部とのそれぞれを120分で添加し、添加終了後更に5%過硫酸アンモニウム水溶液6.8部を20分間で添加した。上記モノマー混合溶

液の添加完結後、120分間95℃に温度を保持し、重合反応を完了させた。その後、カセイソーダ水溶液にて完全中和を行ない、共重合体(3)の水溶液を得た。この共重合体(3)の40%水溶液のPH及び粘度は第1表に示した通りであった。

参考例 4

参考例1と同じ反応容器にIPA390部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いでポリプロピレングリコールモノメタアクリレート(“フレンマーPP-1000”日本油脂製、プロピレンオキシド平均付加モル数5~6個)91部、アクリル酸69部、ベンゾイルパーオキシド4.80部及びIPA240部からなる混合物を120分で添加し、添加終了後更に0.96部のベンゾイルパーオキシドをIPA10部に分散させたものを30分毎に2回に分けて添加した。モノマーの添加完結後、120分間沸点に温度を保持して重合反応を完了させた。その後、カセイソーダ水溶

液にて完全中和を行ない、IPAを留去して共重合体(4)の水溶液を得た。この共重合体(4)の40%水溶液のPH及び粘度は第1表に示した通りであった。

参考例 5

参考例1と同じ反応容器に水141.2部及びIPA170部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いでメトキシポリエチレングリコールモノメタアクリレート(“NKエステルM-23G”新中村化学製、エチレンオキシド平均付加モル数23個)72部、アクリル酸48部、IPA90部及び水90部からなる混合物、アクリルアミド4.0部、IPA60部及び水60部からなる混合物、並びに1.0%過硫酸アンモニウム水溶液48部のそれぞれを120分間で添加し、添加終了後更に1.0%過硫酸アンモニウム4.8部を30分毎に2回に分けて添加した。モノマー添加完結後、120分間沸点に温度を保持して重合反応を完了させた。その後、カセイソーダ水溶液にて完全中

和を行ない、IPAを留去して共重合体(5)の水溶液を得た。この共重合体(5)の40%水溶液のPH及び粘度は第1表に示した通りであった。

参考例 6

参考例1と同じ反応容器にIPA390部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いでメトキシポリエチレングリコールモノメタアクリレート("NKエステルM-23G"新中村化学製、エチレンオキサイド平均付加モル数23個)88部、アクリル酸64部、スチレン8部、ベンゾイルパーオキシド2.4部及びIPA240部からなる混合物を120分で添加し、添加終了後更に0.48部のベンゾイルパーオキシドをIPA10部に分散させたものを30分毎に2回に分けて添加した。モノマーの添加完結後、120分間沸点に保持して重合反応を完了させた。その後、カセイソーダ水溶液にて完全中和を行ない、IPAを留去して共重合体(6)の水溶液を得た。この共重合体(6)の40%水溶液のPH及び粘度は第1表

に示した通りであった。

第 1 表

	共重合体	水溶液のPH	水溶液の粘度(cps) (注1)
参考例1	共重合体(1)	9.5	288
" 2	" (2)	9.5	78
" 3	" (3)	7.5	231
" 4	" (4)	9.5	172
" 5	" (5)	9.5	302
" 6	" (6)	9.4	95

(注1) B型粘度計、25℃、60rpmにて測定

実施例 1

(ブレンモルタルの組成)

住友普通ポルトランドセメント 1部
 雲母標準砂 2部
 水 0.5部

分散剤無添加モルタル(ブレンモルタル)は上記の配合で調製を行なった。また分散剤添加モルタルは、セメントに対して分散剤が固形換算で0.1%から1.0%となる量をあらかじめ水に溶解しておき、その水溶液を用いてモルタルを調製した。用いた分散剤は参考例1~6で得た共重合体(1)~(6)並びに比較のためのグルコン酸塩及びナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩である。

また、それぞれの分散剤について、フロー値が170±5mmとなる添加量でのモルタルの凝結時間、曲げ強さ及び圧縮強さを第2表に示した。なお、フロー値、曲げ強さ及び圧縮強さは、いずれもJIS R 520.1の試験方法に従って行なった。

第2表に示した結果から明らかな如く、本発明のセメント分散剤は公知のセメント分散剤であるグルコン酸塩やナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩と比較して、セメントに対する分散効果が優れており、極めて少量の添加によって流動

性の高いモルタルを提供しうることがわかる。

表 2

分散剤	添加量 (%)	水/セメント比	セメント (kg)	水 (kg)	砂 (部)	フロー値 (mm)	圧縮強度 (kg/cm ²)		試験日
							7日	28日	
参考例1で得た共重合体II	0.10	50/100	600	300	1200	176×173	49.6	68.7	28日
2	0.25	・	・	・	・	175×173	48.9	69.0	28日
3	0.10	・	・	・	・	168×171	50.1	71.3	28日
4	0.10	・	・	・	・	169×172	49.8	70.2	28日
5	0.25	・	・	・	・	173×171	48.3	68.4	28日
6	0.20	・	・	・	・	177×178	49.1	70.0	28日
グラコン散塊	0.25	・	・	・	・	173×172	・	・	28日
ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物	0.45	・	・	・	・	175×174	49.7	69.0	28日
比較例	・	・	・	・	・	・	・	・	28日

実施例 2

(ブレンコンクリートの組成)

セメント 住友普通ポルトランドセメント

細骨材 紀ノ川産

粗骨材 宝塚碎石 (最大粒径 20 mm)

用し

○単位セメント量 300 Kg / m³○単位水量 (ブレンコ 174 Kg / m³

ンクリートの場合)

(水/セメント比 58/100)

(分散剤添加の 156 Kg / m³

場合

(水/セメント比 52/100)

○骨材中での細骨材料

(ブレンコン 48 %

リートの場合)

(分散剤添加の場合) 46 %

分散剤無添加コンクリート (ブレンコンクリート) は、上記の配合により調製した結果、スラ

ンブ 8.3 mm、空気量 1.8 % であった。分散剤無添加コンクリートは、分散剤を溶解した水を用いて上記の配合に従ってコンクリートを調製した場合のスランブが 8.0 ± 1.0 mm となるように、それぞれの分散剤についてその添加量を求め、その時の空気量、凝結時間及び圧縮強度を測定した。用いた分散剤は参考例 1～6 で得た共重合体 (1)～(6) 及び比較のためのナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物である。なお、スランブは JIS A 1101、空気量は JIS A 1116、圧縮強度は JIS A 1108、凝結時間は ASTM C 403-61T の方法に従ってそれぞれ測定した。その結果を表 3 に示した。

表 3 に示した結果から明らかな如く、本発明のセメント分散剤は、公知の分散剤に比較して同等の流動性のコンクリートを得るのに少量の添加量でよく、また圧縮強度に於いても同等またはそれ以上の性能を有することが明らかである。

表 3

分散剤	添加量 (%)	水/セメント比	スランブ (mm)	空気量 (%)	凝結時間 (分)	圧縮強度 (kg/cm ²)		試験日
						7日	28日	
参考例1で得た共重合体II	0.10	52	8.3	4.7	5-45	172	283	28日
2	0.25	・	8.2	4.5	5-20	167	278	28日
3	0.10	・	7.8	4.8	5-35	174	291	28日
4	0.10	・	8.1	4.8	5-30	163	276	28日
5	0.25	・	8.1	4.0	5-15	170	285	28日
6	0.20	・	8.3	4.4	5-15	171	294	28日
ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物	0.40	・	8.1	4.5	5-15	162	276	28日
比較例 (ブレンコンクリート)	・	58	8.3	1.8	5-00	119	213	28日

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.